

5

10

NIEDRIGVISKOSE, STRAHLUNGSHÄRTBARE FORMULIERUNG, INSBESONDERE FÜR DIE
STEREOLITHOGRAPHISCHE HERSTELLUNG VON OHRSTÜCKEN

15

20

25

30

35

Die vorliegende Erfindung betrifft eine
niedrigviskose, strahlungshärtbare Formulierung
zur stereolithographischen Herstellung von
medizintechnischen Produkten, insbesondere zur
Herstellung von Ohrstücken, auf Basis
mindestens zweier Verbindungen, die radikalisch
polymerisierbare Methacrylatfunktionen
aufweisen, und mindestens eines für die
Polymerisation der geeigneten Verbindungen
geeigneten Photoinitiators, und mindestens des
einen für die Stabilisierung des
Stereolithographieharzes bestimmten Inhibitors
2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies
Radikal), der neben anderen schon in der
Technik für Stereolithographieharze bekannten
Inhibitoren als eine sehr vorteilhafte
Formulierungskomponente für solchartige
Zusammensetzungen geeignet ist.

40

Es ist aus US. Pat. 4,575,330 bekannt, dass
niedrigviskose, strahlungshärtbare Harze bzw.
Harzgemische für die Herstellung von
dreidimensionalen Objekten mittels

Stereolithographie eingesetzt werden können.

5 Ferner ist aus US. Pat. 5,487,012 und WO
01/87001 bekannt, dass die Stereolithographie
vorteilhaft zur Herstellung von Ohrstücken
eingesetzt werden kann. Beim
stereolithographischen Verfahren werden
dreidimensionale Objekte aus einer
10 niedrigviskosen, strahlungshärtbaren
Formulierung in der Weise aufgebaut, dass
jeweils eine dünne Schicht (ca. 0,0025-0,01
mm) der Formulierung mittels aktinischer
Strahlung in definierter Weise so vorhärtet,
15 dass die erzeugte Schicht die gewünschte
Querschnittsform des Objektes an dieser Stelle
vorweist. Zeitgleich wird die erzeugte Schicht
an die im Schritt zuvor gehärtete Schicht
polymerisiert. Der Aufbau des Gesamtobjektes
20 lässt sich so mit Hilfe eines
computergesteuerten Lasersystems wie z. B.
eines Nd:YVO₄ Festkörperlasers (Viper si² SLA
System, Fa. 3D Systems, USA) bewerkstelligen.
Der generierte Formkörper wird gegebenenfalls,
25 z. B. durch Strahlenhärtung, nachgehärtet.

An die im stereolithographischen Prozess
einsetzbaren Harzformulierungen werden
besondere Anforderungen gestellt. Dabei sind
30 insbesondere die Strahlungsempfindlichkeit und
die Viskosität der Harzformulierungen, sowie
die Festigkeit der mittels Laserhärtung
vorgehärteten Formkörper zu nennen. Dieser

5 nicht völlig gehärtete Formkörper wird in der
Technik der Stereolithographie als Grünling
bezeichnet, und die Festigkeit dieses
10 Grünlings, charakterisiert durch den E-Modul
und die Biegefestigkeit, bezeichnet man als
Grünfestigkeit. Die Grünfestigkeit stellt für
die Praxis der Stereolithographie einen
wichtigen Parameter dar, da Formkörper mit
15 geringer Grünfestigkeit sich während des
Stereolithographieprozesses unter ihrem eigenen
Gewicht deformieren können oder diese können
während der Nachhärtung, beispielsweise mit
einer Xenonbogen- oder Halogenlampe, absacken
20 oder sich durchbiegen. Es ist daher
verständlich, dass unter Berücksichtigung der
oben genannten Anforderungen kompliziert
abgestimmte und formulierte Zusammensetzungen
eingesetzt werden.

20 Beispielsweise wird von H. Kodama in Rev. Sci.
Instrum. 52 (11), 1170-1173 (1981) eine
niedrigviskose, strahlungshärtbare
Harzformulierung offenbart, die aus einem
25 ungesättigten Polyester, einem Acrylsäureester,
Styrol und einem Polymerisationsinitiator
besteht. Im Hinblick auf den Einsatz in der
Stereolithographietechnik weist diese
Harzformulierung jedoch eine geringe
30 Grünfestigkeit und eine ungenügende
Photoempfindlichkeit auf.

Eine ebenfalls unter produktionstechnischen
Gesichtspunkten ungenügende

Photoempfindlichkeit weisen die in US. Pat. 4,100,141 offenbarten Harzformulierungen auf. Dabei bedeutet eine geringe

5 Photoempfindlichkeit, dass lange Zeiten für die Herstellung der Formkörper benötigt werden. Dementsprechend muss die Photoempfindlichkeit der Stereolithographieharzformulierungen so

10 eingestellt sein, dass sich aus dem Verhältnis von erzielter Eindringtiefe des Laserstrahles in die niedrigviskose, strahlungshärtbare Harzformulierung und der aufgewandten Strahlungsenergie ergibt, dass mit geringer Strahlungsenergie eine möglichst große

15 Härtungstiefe bei gleichzeitig hohem Polymerisationsgrad, guter Grünfestigkeit und ausreichender Stabilität der Harzformulierung gegen Autopolymerisation realisiert werden. Flüssige, strahlungshärtbare Harzformulierungen

20 die den o. g. Anforderungen teilweise genügen sind beispielsweise in US. Pat. 5,476,748 oder in WO 99/50711 beschrieben. Diese als „Hybrid-System“ bezeichneten Formulierungen enthalten allerdings eine Kombination aus radikalisch und

25 kationisch polymerisierbaren Komponenten. Sie bestehen erstens aus einer flüssigen, di- bzw. polyfunktionellen Epoxyverbindung oder aus einer Mischung, bestehend aus difunktionellen oder höherfunktionellen Epoxyverbindungen;

30 zweitens aus einem kationischem Photoinitiator bzw. aus einer Mischung von kationischen Photoinitiatoren; drittens aus einem Photoinitiator bzw. aus einer Mischung von

5 Photoinitiatoren für die freie radikalische
Polymerisation und mindestens aus einem
niedrigviskosen Poly(meth)acrylat mit einer
(Meth)acrylatfunktionalität von $n > 2$, mindestens
10 einem Diacrylat und einer Polyolkomponente aus
der Gruppe hydroxylterminierter Polyether,
Polyester und Polyurethane. Dem Fachmann ist
bekannt, dass solche Formulierungen unter
15 toxikologischen Aspekten kritisch zu bewerten
sind und demzufolge nicht oder nur
eingeschränkt zur Herstellung von
Medizinprodukten eingesetzt werden können.
Beispielsweise ist bekannt, dass kationische
20 Photoinitiatoren zu Hautreizungen und
allergischen Reaktionen führen können.
Ähnliches gilt für die in solchen
Formulierungen eingesetzten Verbindungen mit
Epoxidfunktionen. Es ist dem Fachmann ferner
25 bekannt, dass Acrylatverbindungen ebenfalls ein
erhöhtes Allergiepotential besitzen und somit
Harzzusammensetzungen, wie sie z. b. in EP
0425441, EP 0914242 und EP 0579503 beschrieben
sind, unter Biokompatibilitätsaspekten nicht
30 zur Herstellung von z. b. Ohrstücken verwendet
werden können. Für den Einsatz in der
Medizintechnik haben sich monomere oder
oligomere Dimethacrylate auf Basis von
Bisphenol A oder Bisphenol F und
Urethanmethacrylate mit einer Funktionalität
von $n \geq 2$ bewährt. Im Vergleich zur Gruppe der
Acrylatverbindungen weist für die Technik der
Stereolithographie die Gruppe der

5 Methacrylatverbindungen jedoch eine geringere
Reaktivität auf. Daraus ergeben sich die schon
o. g. Nachteile hinsichtlich Eindringtiefe des
Laserstrahles und Grünfestigkeit der
vorgehärteten Objekte. Infolge der geringeren
Reaktivität dieser Verbindungsklasse ist es
ferner notwendig, höhere Konzentrationen an
10 einem oder mehreren Photoinitiatoren für die
freie radikalische Polymerisation einzusetzen.
Dies führt zu einer verringerten Stabilität
gegen Autopolymerisation der
Harzzusammensetzungen. Dem Fachmann ist
weiterhin bekannt, dass in der Technik der
15 Stereolithographie bei der Herstellung einer
großen Anzahl kleinteiliger Objekte von
geringer Masse eine erhöhte mechanische und
thermische Belastung der
Stereolithographieharzformulierung vorliegt,
20 die zu einer Autopolymerisation des
Stereolithographieharzes bzw. zu sich
verändernden Eigenschaften der
Harzzusammensetzung und der daraus generierten
Formkörper führen kann. Dies ist zum einen
25 darauf zurückzuführen, dass bei geringem
Harzverbrauch die auf einer Plattform
fixierten, vorgehärteten Formkörper relativ
häufig aus dem Bauraum der
Stereolithographieanlage entfernt werden
30 müssen. Daraus resultieren
Temperaturschwankungen des
Stereolithographieharzes im Bauraum. Zum
anderen ergibt sich bei der Produktion von

Ohrstücken ein relativ großes Oberflächen- zu Volumenverhältnis der generierten Formkörper. Es ist dem Fachmann bekannt, dass bei der freien radikalischen Polymerisation infolge von Sauerstoffzutritt eine Inhibierungsschicht an der Oberfläche der Formkörper zurückbleibt. Das Harz kann sich so während des Bauprozesses von der Oberfläche des Probenkörpers in das Stereolithographieharz lösen.

Aus diesen Punkten ist ersichtlich, dass bei der Herstellung von Ohrstücken mittels der stereolithographischen Technik die Stabilisierung der niedrigviskosen, strahlungshärtbaren Harzzusammensetzung ein bedeutender Parameter ist. Unter produktionstechnischen Gesichtspunkten ist es daher wünschenswert, dass bei möglichst konstanter Eindringtiefe des Laserstrahles die kritische Energie der Stereolithographieharzformulierung der Anwendung entsprechend eingestellt werden kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Stereolithographieharzformulierung für die Produktion von Medizinprodukten, insbesondere von Ohrstücken, zur Verfügung zu stellen, die sowohl die mechanischen, toxikologischen als auch die an das Rapid Manufacturing mittels Stereolithographie gestellten Anforderungen erfüllt. Es wurde nun gefunden, dass ein

5 niedrigviskoses, aus einem oder mehreren
voneinander verschiedenen monomeren oder
oligomeren Dimethacrylaten auf Basis von
10 Bisphenol A oder Bisphenol F bestehendes
Harzgemisch, das außerdem ein
Urethanmethacrylat mit einer Funktionalität von
 $n < 4$ und einer Viskosität $< 10 \text{ Pa s}$, weiterhin
ein monomeres aliphatisches oder
15 cycloaliphatisches Dimethacrylat mit einer
Viskosität $< 3 \text{ Pa s}$ und das 2,2,6,6-
Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies Radikal)
enthält, für die Technik der Stereolithographie
eingesetzt werden kann und das bei der Härtung
20 mittels Lasers vorgehärtete Formkörper ergibt,
die sich durch eine hohe Grünfestigkeit
auszeichnen. Überraschenderweise wurde weiter
gefunden, dass mit dem Inhibitor 2,2,6,6-
Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies Radikal)
25 strahlungshärtbare, niedrigviskose
Stereolithographieharzformulierungen
herstellbar sind, deren Verhältnis von
kritischer Energie zur Eindringtiefe des
Laserstrahles in weiten Bereichen eingestellt
30 werden können. Die durch Aushärtung erhaltenen
Formkörper weisen neben guten mechanischen
Eigenschaften exzellente Biokompatibilität auf,
sind hartelastisch und können nachbehandelt wie
beispielsweise geschliffen oder lackiert
werden.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist
dementsprechend ein niedrigviskoses,

strahlungshärtbares Stereolithographieharz,
enthaltend

- 5 a) 55-95 Gew.-% eines monomeren oder oligomeren
Dimethacrylats auf Basis von Bisphenol A oder
Bisphenol F
- b) 0-20 Gew.-% eines Urethanmethacrylats mit einer
Funktionalität von $n < 4$ und einer Viskosität $< 10 \text{ Pa s}$
- 10 c) 2-15 Gew.-% eines monomeren aliphatischen oder
cycloaliphatischen Dimethacrylats mit einer
Viskosität $< 3 \text{ Pa s}$
- d) 0-15 Gew.-% eines monofunktionellen
Methacrylats mit einer Viskosität $< 3 \text{ Pa s}$
- 15 e) 0,5-6 Gew.-% eines oder einer Kombination
mehrerer Photoinitiatoren, deren Absorption im
Wellenlängenbereich des eingesetzten
Laserstrahles liegt
- 20 f) 0,0001-2 Gew.-% des Inhibitors 2,2,6,6-
Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies Radikal),
auch in Verbindung mit denen, dem
Stereolithographiefachmann bekannten
Inhibitoren
- g) 0-40 Gew.-% an Füllstoffen
- 25 h) 0-5 Gew.-% an Farbpigmenten
- i) 0-5 Gew.-% an üblichen Additiven wie UV-
Stabilisatoren oder Verlaufsadditiven, wobei
der Anteil der Komponenten a) bis h) zusammen
100 Gew.-% beträgt.
- 30 Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße
Gemisch
- a) 60-90 Gew.-% eines n-fach ethoxylierten

- 5 Bisphenol-A-Dimethacrylats mit einem
Ethoxylierungsgrad von $n < 10$ oder eine
Mischung n-fach ethoxylierter Bisphenol-A-
Dimethacrylate mit einem Ethoxylierungsgrad von
 $n < 10$
- 10 b) 5-17 Gew.-% eines aliphatischen oder
cycloaliphatischen Urethanmethacrylats mit
einer Funktionalität von $n < 4$ und einer
Viskosität
 $< 10 \text{ Pa s}$
- c) 3-10 Gew.-% eines monomeren aliphatischen oder
cycloaliphatischen Dimethacrylats mit einer
Viskosität $< 3 \text{ Pa s}$
- 15 d) 2-10 Gew.-% eines monofunktionellen
Methacrylats mit einer Viskosität $< 3 \text{ Pa s}$
- e) 1-4 Gew.-% eines oder einer Kombination mehrere
Photoinitiatoren, deren Absorption im
Wellenlängenbereich des eingesetzten
20 Laserstrahles liegt
- f) 0,005-0,05 Gew.-% des Inhibitors 2,2,6,6-
Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies Radikal),
auch in Verbindung mit denen, dem
Stereolithographiefachmann bekannten
25 Inhibitoren
- g) 0-20 Gew.-% an Füllstoffen
- h) 0-5 Gew.-% an Farbpigmenten
- i) 0,01-3 Gew.-% an üblichen Additiven wie UV-
Stabilisatoren oder Verlaufsadditiven, wobei
30 der Anteil der Komponenten a) bis h) zusammen
100 Gew.-% beträgt.

Als Verbindungen der Komponente (a) eignen sich

5 beispielsweise Dimethacrylate des
(n)-alkoxyliertem Bisphenol A wie Bisphenol-A-
ethoxylat(2)dimethacrylat, Bisphenol-A-
ethoxylat(4)dimethacrylat, Bisphenol-A-
propoxylat(2)dimethacrylat, Bisphenol-A-
propoxylat(4)dimethacrylat sowie Dimethacrylate
des (n)-alkoxylierten Bisphenol F wie
10 Bisphenol-F-ethoxylat(2)dimethacrylat und
Bisphenol-F-ethoxylat(4)dimethacrylat ,
Bisphenol-F-propoxylat(2)dimethacrylat,
Bisphenol-F-propoxylat(4)dimethacrylat und
Mischungen dieser. Vorzugsweise verwendet man
monomere oder oligomere Dimethacrylate auf
15 Basis von Bisphenol A, insbesondere das
Bisphenol-A-ethoxylat(2)dimethacrylat und das
Bisphenol-A-ethoxylat(4)dimethacrylat.
Besonders bevorzugt sind dabei Mischungen
dieser beiden Dimethacrylate auf Bisphenol-A-
20 Basis, mit einem Anteil an Bisphenol-A-
ethoxylat(4)dimethacrylat > Bisphenol-A-
ethoxylat(2)dimethacrylat.

25 Die in den erfindungsgemäßen Formulierungen als
Komponente (b) eingesetzten Urethanmethacrylate
mit einer Funktionalität < 4 sind dem Fachmann
bekannt und können in bekannter Weise
hergestellt werden, indem man beispielsweise
ein hydroxylterminiertes Polyurethan mit
30 Methacrylsäure zum entsprechendem
Urethanmethacrylat umsetzt, oder indem man ein
isocyanatterminiertes Präpolymer mit
Hydroxymethacrylaten umsetzt. Entsprechende

Verfahren sind z. B. aus EP 0579503 bekannt.
Urethanmethacrylate sind auch im Handel
erhältlich und werden beispielsweise unter der
5 Bezeichnung PC-Cure® von der Firma Piccadilly
Chemicals, unter der Produktbezeichnung CN 1963
von der Firma Sartomer und unter der
Bezeichnung Genomer® von der Firma Rahn
vertrieben.

10 Bevorzugt werden als Urethanmethacrylate solche
eingesetzt, die mit einer Funktionalität von
 $n < 4$ und aus aliphatischen Edukten hergestellt
worden sind, insbesondere das aus HEMA und
15 TMDI erhaltene Isomerengemisch 7,7,9-
'(bzw. 7,9,9-)Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-
5,12-diazahehexadecan-1,16-diol-dimethacrylat.
Als Verbindungen der Komponente (c) können
beispielsweise eingesetzt werden: 1,3-
20 Butandioldimethacrylat, 1,6-
Hexandioldimethacrylat, 1,3-
Butylenglykoldimethacrylat,
Diethylenglykoldimethacrylat,
Ethylenglykoldimethacrylat,
25 Neopentyldimethacrylat,
Polyethylenglykoldimethacrylat,
Triethylenglykoldimethacrylat und
Tetraethylenglykoldimethacrylat und bevorzugt
1,4-Butandioldimethacrylat. Solche Produkte
30 sind im Handel erhältlich, beispielsweise von
der Firma Sartomer.

In den erfindungsgemäßen Formulierungen können
als Komponente (d) beispielsweise folgende
Verbindungen enthalten sein: Allylmethacrylat,

5

Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, n-Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Octyl-, n-Decyl-, n-Dodecyl-, Isobornyl-, Isodecyl-, Lauryl-, Stearylmethacrylat, 2-Hydroxyethyl-, 2- und 3-Hydroxypropylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat und Cyclohexylmethacrylat. Besonders bevorzugt ist dabei Ethylmethacrylat.

10

Als Komponente (e) können als Photoinitiatoren alle Typen eingesetzt werden, die bei der entsprechenden Bestrahlung freie Radikale bilden. Dabei sind bekannte Photoinitiatoren Verbindungen der Benzoine, Benzoinether, wie Benzoin, Benzoinmethylether, Benzoinethylether und Benzoinisopropylether, Benzoinphenylether und Benzoinacetat, Acetophenone, wie

15

Acetophenon, 2,2-Dimethoxyacetophenon, und 1,1-Dichloracetophenon, Benzil, Benzilketale, wie Benzildimethylketal und Benzildiethylketal, Anthrachinone, wie 2-Methylanthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, 2-tert.-Butylanthrachinon, 1-Chloranthrachinon und 2-Amylanthrachinon, Triphenylphosphin, Benzoylphosphinoxide, wie beispielsweise 2,4,6-

20

25

Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (Luzirin TPO) und Bis(2,4,6-trimethylbenzoylphenyl)-phosphinoxid, Benzophenone, wie Benzophenon und 4,4'-Bis-(N,N'-dimethylamino)-benzophenon, Thioxanthone und Xanthone, Acridinderivate, Phenazinderivate, Quinoxalinderivate oder 1-Phenyl-1,2-propandion-2-O-benzoyloxim, 1-Aminophenylketone oder 1-Hydroxyphenylketone, wie 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Phenyl-(1-

30

hydroxyisopropyl)-keton und 4-Isopropylphenyl-(1-hydroxyisopropyl)-keton. Besonders bevorzugte Verbindungen, die in Kombination mit einem Nd:YVO₄-Festkörperlaser eingesetzt werden, sind Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 2-Hydroxy-2-methylpropiophenon, Hydroxycyclohexylphenylketon und Mischungen dieser Photoinitiatoren.

In den erfindungsgemäßen Gemischen wird als Inhibitor bzw. Stabilisator 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies Radikal) zugesetzt. Der Einfluss der Konzentration an 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies Radikal) in den Beispielformulierungen 1 auf die Eindringtiefe des Laserstrahls und die kritische Energie ist in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Die Lasereindringtiefe und die kritischen Energie wurde mittels der Windowpane-Methode, beschrieben von P. F. Jacobs und D. T. Reid in Rapid Prototyping & Manufacturing, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, MI, 1992, 1st. ed., S. 263-280, bestimmt. Man kann den Abbildungen entnehmen, dass schon geringe Zugaben an 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies Radikal) zu einem starken Anstieg der kritischen Energie bei nur geringer Veränderung der Eindringtiefe des Laserstrahles führen. Dieser Einfluss des Inhibitors 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies Radikal)

auf die relevanten Parameter E_c (kritische Energie, mJ cm^{-2}) und D_p (Lasereindringtiefe, mils) des Stereolithographieharzes

5 unterscheiden sich vom Einfluss der Inhibitoren wie z. B. Hydrochinon-monomethylether, die denen dem Stand der Technik entsprechenden Stereolithographieharzen zugefügt sind. Der Einfluss des Hydrochinon-monomethylether auf

10 die Parameter E_c und D_p in den Beispielformulierungen 2 ist in Abb.3 und 4 dargestellt. Im Vergleich zum Einfluss des Inhibitors 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies Radikal) kann die kritische Energie des

15 Stereolithographieharzes nur durch wesentlich höhere Konzentrationen an Hydrochinon-monomethylether in einem signifikant geringerem Rahmen eingestellt werden. Darüber hinaus ist der Einfluss des Inhibitors Hydrochinon-

20 monomethylether auf die Lasereindringtiefe größer als im Falle des Einsatzes von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies Radikal). Dies ist besonders von Nachteil, wenn die Parameter farbiger oder opaker

25 Stereolithographieharze eingestellt werden müssen, da durch Zugabe von Pigmenten bzw. Farbstoffen die Lasereindringtiefe ebenfalls erniedrigt wird. Entsprechend der o. g. Ausführungen kann es so zu einer unter

30 produktionstechnischen Gesichtspunkten unerwünschten Verlängerung der Bauzeiten der Formkörper kommen. Im Falle von Stereolithographieharzen aus dem Bereich der

Medizintechnik, und insbesondere im Falle von Stereolithographieharzen für die Herstellung von Ohrstücken sind farbige bzw. opake
 5 Stereolithographieharzformulierungen jedoch von besonderer Relevanz.

Beispiel 1:

10	70,3-x Gew.-%	Bisphenol-A-ethoxylat(4)dimethacrylat
	14,4 Gew.-%	Bisphenol-A-ethoxylat(2)dimethacrylat
	9,2 Gew.-%	7,7,9-(bzw.7,9,9-)Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12diazahexadecan-1,16-diol-dimethacrylat
15	4,6 Gew.-%	1,4-Butandiol-dimethacrylat
	1,5 Gew.-%	Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid
20	x Gew.-%	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies Radikal)

Das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies Radikal) wurde in den Konzentrationen von x= 0; 0,005; 0,01; 0,02 und 0,05 Gew.-%
 25 eingesetzt.

Beispiel 2:

30	70,3-x Gew.-%	Bisphenol-A-ethoxylat(4)dimethacrylat
	14,4 Gew.-%	Bisphenol-A-ethoxylat(2)dimethacrylat
	9,2 Gew.-%	7,7,9-(bzw.7,9,9-)Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12diazahexadecan-1,16-diol-dimethacrylat

5 4,6 Gew.-% 1,4-Butandioldimethacrylat
 1,5 Gew.-% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)
 phenylphosphinoxid x Gew.-%Hydrochinon-
 monomethylether

10 Der Inhibitor Hydrochinon-monomethylether wurde
 in den Konzentrationen von x= 0; 0,1; 0,2; 0,4;
 0,6; 1 und
 2 Gew.-% eingesetzt.

15 Es zeigt: Abb. 1:
 Den Einfluss der Konzentration von 2,2,6,6-
 Tetramethylpiperidin-1-yloxy auf die
 Lasereindringtiefe Dp der Harzformulierung nach
 Beispiel 1.

20 Abb. 2:
 Den Einfluss der Konzentration von 2,2,6,6
 Tetramethylpiperidin-1-yloxy auf die kritische
 Energie der Harzformulierungen aus Beispiel 1.

25 Abb.3:
 Den Einfluss der Konzentration von Hydrochinon-
 monomethylether auf die Lasereindringtiefe Dp
 der Harzformulierungen aus Bsp.2.

30 Abb. 4
 Den Einfluss der Konzentration von Hydrochinon-
 monomethylether auf die kritische Energie der
 Harzformulierungen aus Bsp. 2.

Den erfindungsgemäßen Gemischen können, falls

erforderlich, die dem Fachmann bekannten Additive zugesetzt werden, beispielsweise Verlaufsmittel, UV-Stabilisatoren, Benetzungsmittel, Füllstoffe, Farbstoffe und Pigmente. Im Sinne der Erfindung besonders geeignete Farbstoffe sind Anthrachinon-Farbstoff-Zubereitungen, wie sie z. B. von der Firma Bayer unter dem Namen Macrolex verkauft werden.

Verwendungsbeispiele

Beispiel 3 eines gelblich opaken Stereolithographieharzes:

66,69 Gew.-%	Bisphenol-A-ethoxylat (4) dimethacrylat
15,6 Gew.-%	Bisphenol-A-ethoxylat (2) dimethacrylat
10 Gew.-%	7,7,9- (bzw. 7,9,9-) Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diaza-hexadecan-1,16-diol-dimethacrylat
5 Gew.-%	1,4-Butandioldimethacrylat
1,5 Gew.-%	Bis (2,4,6-trimethylbenzoyl) -phenylphosphinoxid
0,8 Gew.-%	pyrogene Kieselsäure
0,4 Gew.-%	Eisenoxidpigment
0,01 Gew.-%	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies Radikal)

Beispiel 4 eines blautransparenten Stereolithographieharzes:

	69,035 Gew.-%	Bisphenol-A-ethoxylat(4)dimethacrylat
5	15,6 Gew.-%	Bisphenol-A-ethoxylat(2)dimethacrylat
	10 Gew.-%	7,7,9- (bzw.7,9,9-) Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diaza-hexadecan-1,16-diol-dimethacrylat
	3,8 Gew.-%	1,4-Butandioldimethacrylat
10	1,5 Gew.-%	Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid
	0,03 Gew.-%	Anthrachinon-Farbstoff-Zubereitung (enthält C.I. Solvent Blue 97)
15		
	0,025 Gew.-%	UV-Stabilisator
	0,01 Gew.-%	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies Radikal)
20		<u>Beispiel 5</u> eines rottransparenten Stereolithographieharzes:
	69,055 Gew.-%	Bisphenol-A-ethoxylat(4)dimethacrylat
25	15,6 Gew.-%	Bisphenol-A-ethoxylat(2)dimethacrylat
	10 Gew.-%	7,7,9- (bzw.7,9,9-) Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diaza-hexadecan-1,16-diol-dimethacrylat
	3,8 Gew.-%	1,4-Butandioldimethacrylat
30	1,5 Gew.-%	Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid
	0,025 Gew.-%	UV-Stabilisator
	0,01 Gew.-%	Azofarbstoff Rot H

0,01 Gew.-% 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-
1-yloxy (freies Radikal)

5 Die für die Technik der Stereolithographie
relevanten Parameter der o. g. Harze sind in
Tab.1 aufgeführt. Sämtliche
Viskositätsmessungen wurden bei 23°C mit einem
CVO 120-Rheometer der Fa. Bohlin Instruments
10 durchgeführt. Die Bestimmung der
Biegefestigkeiten,
E-Module und Dehnungen wurde in Anlehnung an
die EN ISO 178 (1996) mit einer Zwick 1-
Testmaschine der Fa. Zwick durchgeführt. Zur
Ermittlung der Ec und Dp-Werte mittels der
15 o. g. Windowpane-Methode wurden jeweils die
Mittelwerte aus 10 Windowpane-Probekörpern
ermittelt. Die Probekörper wurden mit einer
Viper si² SLA Anlage, ausgerüstet mit einem
Nd:YVO₄ Festkörperlaser, hergestellt. Die
20 Grünlinge wurden mit der Stroboskop-
Belichtungseinheit Sonolux PR der
Fa. Innovation Meditech mittels 4000 Blitzen
nachgehärtet.

25 Mit ausgehärteten Probekörpern der
Stereolithographiharzformulierungen aus Bsp.3-5
wurden darüber hinaus Studien zum
cytotoxischen, zum reizenden und zum
allergisierenden bzw. sensibilisierenden
30 Potential der Formulierungen durchgeführt.

Zur Bestimmung des reizenden Effektes wurden
auf der Basis von ISO 10993-10 (2002), von ISO

- 10993-12 (2002) und von ISO 17025 (1999) Tests an weißen Neuseelandkaninchen durchgeführt. Diesen wurden Kontrolllösungen und Testextrakte aus den Probenkörpern intrakutan injiziert. Aus den Tests ergab sich, dass die o. g. Stereolithographieharzformulierungen vernachlässigbar reizend sind.
- In einer weiteren Testreihe zur Bestimmung der biologischen Reaktion der Säugetierzellkultur (L929) auf die Probekörper wurden Elutionstests gemäß ISO 10993-5 (1999), ISO 10993-12 (2002) und ISO 17025 (1999) durchgeführt. Man findet keine biologische Reaktivität (Grad 0) der L929 Säugetierzellen. Dementsprechend sind die o. g. Materialien nicht cytotoxisch und genügen den Vorgaben aus ISO 10993-5.
- Ferner wurde das allergisierende Potential und die sensibilisierenden Eigenschaften der Probenkörper mittels einer Prüfreihe auf der Basis von ISO 10993-10 (2002), von ISO 10993-12 (2002) in Anlehnung an F. N. Marzulli und H. I. Maibach (eds.), 5th ed., 1996, Seiten 403, 440-441, Hemisphere Publishing Corporation, New York, B. Magnusson und A. M. Kligman, J. Invest. Dermatol. 52:268-276 (1969), B. Magnusson und A. M. Kligman, 1970, Allergic contact dermatitis in the guinea pig. Identification of contact allergens, Springfield, IL.:Thomas evaluiert. Die o. g. Stereolithographieformulierungen

5 induzierten keine biologische Reaktion (0 %
Sensibilisierung). Gemäß der Skala nach Kligman
handelt es sich dabei um eine Reaktion des
Grades 1, so dass das allergisierende Potential
der Stereolithographieformulierungen als
schwach einzustufen ist. Eine
Sensibilisierungsrate gemäß Grad 1 nach
Magnusson und Kligman ist als nicht signifikant
10 zu betrachten.
Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass die
erfindungsgemäßen
Stereolithographieharzformulierungen im
medizintechnischen Bereich, insbesondere für
15 die Herstellung von Ohrstücken, einsetzbar
sind.

20 In Tab. 3 sind die mechanischen und chemischen
Parameter des kommerziell erhältlichen, opaken
Stereolithographieharz LLS71410 der Fa.
Vantico, welches für den medizintechnischen
Einsatz konzipiert ist, aufgeführt. Der Tabelle
kann man entnehmen, dass im Vergleich die
erfindungsgemäßen Formulierungen
25 vorteilhafterweise wesentlich geringere
Viskositäten und höhere Dp-Werte besitzen.
Ferner liegen die mechanischen Eigenschaften
Biegefestigkeit und E-Modul der offenbarten
Formulierungen signifikant über den Werten für
30 das kommerziell erhältliche Produkt. Darüber
hinaus findet man, dass das Material der Fa.
Vantico zwar als nicht cytotoxisch einzustufen
ist, aber in Versuchsreihen zur Bestimmung der

5 Cytotoxizität eine dem Grad 1 entsprechende, leichte biologische Reaktion induziert. Unter Berücksichtigung des Einsatzes im medizinischen Bereich ist dies bei den erfindungsgemässen Formulierungen vorteilhafterweise nicht der Fall.

10 Alle erfindungsgemässen Stereolithographieharzformulierungen aus den Bsp.3-5 weisen unter produktionstechnischen Gesichtspunkten ideale Viskositäten < 2250 mPa s und Grünfestigkeiten auf.

15 Die konventionelle Technik zur Herstellung von Ohrstücken basiert auf autopolymerisierenden bzw. lichthärtenden Materialien, die in eine Negativform eines Ohrabdruckes gegeben werden. Im Vergleich zu den in der konventionellen Technik genutzten Materialien zur Herstellung

20 von Ohrstücken (z. B. Fotoplast® der Fa. Dreve Otoplastik GmbH (siehe Tab.3)) sind die mechanischen Werte Biegefestigkeit und E-Modul der ausgehärteten Formkörper signifikant höher.

25

30

Patentansprüche:

- 5 1. Biokompatible, niedrigviskose,
strahlungshärtbare Formulierung , insbesondere
für die Stereolithographie, zum Einsatz in der
Medizintechnik, insbesondere zur Herstellung
von Ohrstücken, enthaltend:
- 10 a) 55-95 Gew.-% eines monomeren oder oligomeren
Dimethacrylats auf Basis von Bisphenol A oder
Bisphenol F
- b) 0-20 Gew.-% eines Urethanmethacrylats mit einer
Funktionalität von $n < 4$ und einer Viskosität $<$
15 15 Pa s
- c) 2-15 Gew.-% eines monomeren aliphatischen oder
cycloaliphatischen Dimethacrylats mit einer
Viskosität < 5 Pa s
- d) 0-15 Gew.-% eines monofunktionellen
20 Methacrylats mit einer Viskosität < 3 Pa s
- e) 0,5-6 Gew.-% eines oder einer Kombination
mehrere Photoinitiatoren, deren Absorption im
Wellenlängenbereich des eingesetzten
Laserstrahles liegt
- 25 f) 0,0001-2 Gew.-% des Inhibitors 2,2,6,6-
Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies Radikal),
auch in Verbindung mit bekannten Inhibitoren
- g) 0-40 Gew.-% an Füllstoffen
- h) 0-5 Gew.-% an Farbpigmenten
- 30 i) 0-5 Gew.-% an üblichen Additiven wie UV-
Stabilisatoren oder Verlaufsadditiven, wobei
der Anteil der Komponenten a) bis h) zusammen
100 Gew.-% beträgt.

2. Formulierung eines Gemisches nach Anspruch 1,
enthaltend:
- 5 a) 60-90 Gew.-% eines n-fach ethoxylierten
Bisphenol-A-Dimethacrylats mit einem
Ethoxylierungsgrad von $n < 10$ oder eine
Mischung n-fach ethoxylierter Bisphenol-A-
Dimethacrylate mit einem Ethoxylierungsgrad von
 $n < 10$
- 10 b) 5-17 Gew.-% eines aliphatischen oder
cycloaliphatischen Urethanmethacrylats mit
einer Funktionalität von $n < 4$ und einer
Viskosität $< 10 \text{ Pa s}$
- 15 c) 3-10 Gew.-% eines monomeren aliphatischen oder
cycloaliphatischen Dimethacrylats mit einer
Viskosität $< 3 \text{ Pa s}$
- d) 2-10 Gew.-% eines monofunktionellen
Methacrylats mit einer Viskosität $< 3 \text{ Pa s}$
- 20 e) 1-4 Gew.-% eines oder einer Kombination
mehrerer Photoinitiatoren, deren Absorption im
Wellenlängenbereich des eingesetzten
Laserstrahles liegt
- 25 f) 0,005-0,05 Gew.-% des Inhibitors 2,2,6,6-
Tetramethylpiperidin-1-yloxy (freies Radikal),
auch in Verbindung mit bekannten Inhibitoren
- g) 0-20 Gew.-% an Füllstoffen
- h) 0-5 Gew.-% an Farbpigmenten
- 30 i) 0,01-3 Gew.-% an üblichen Additiven wie UV-
Stabilisatoren oder Verlaufsadditiven, wobei
der Anteil der Komponenten a) bis h) zusammen
100 Gew.-% beträgt.

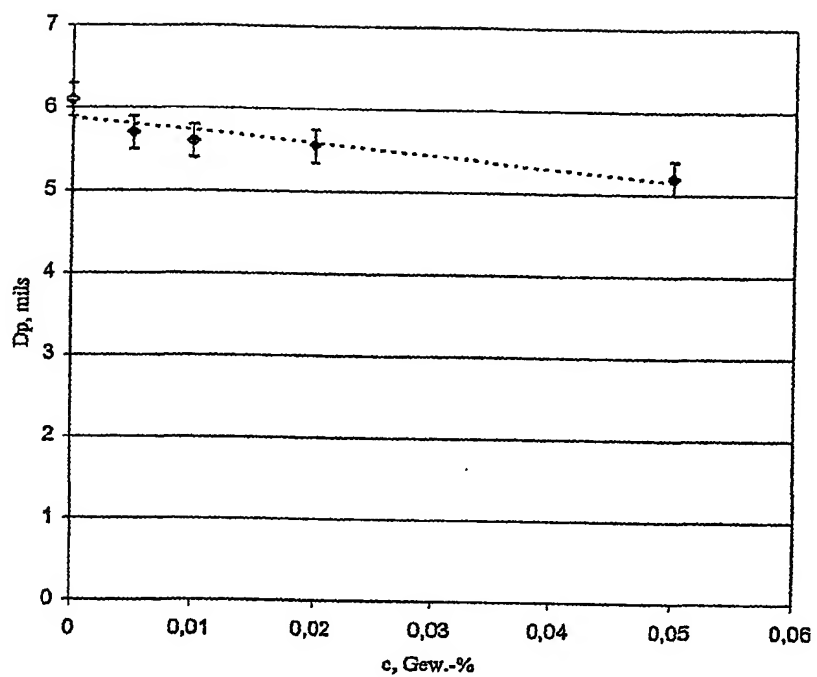


Abb.1

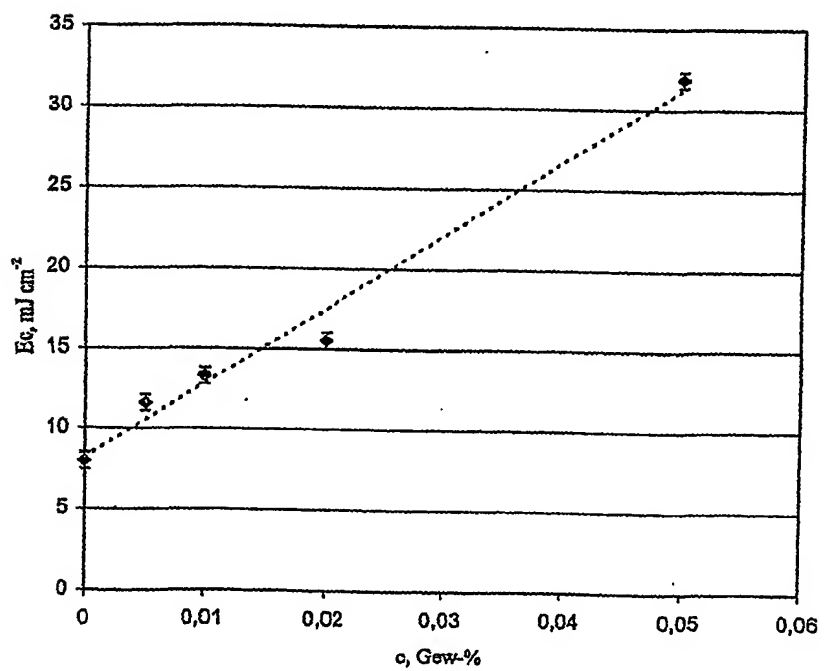


Abb.2

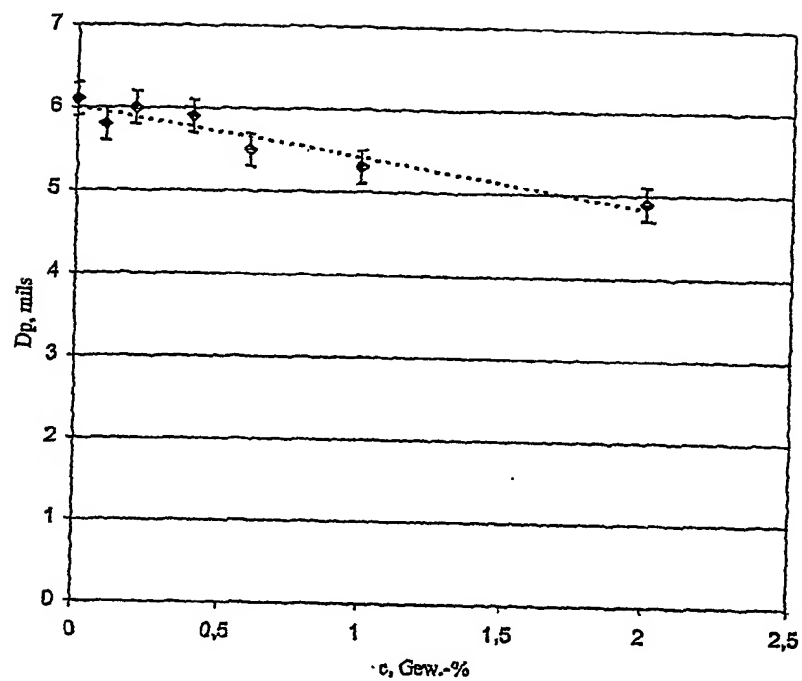


Abb.3

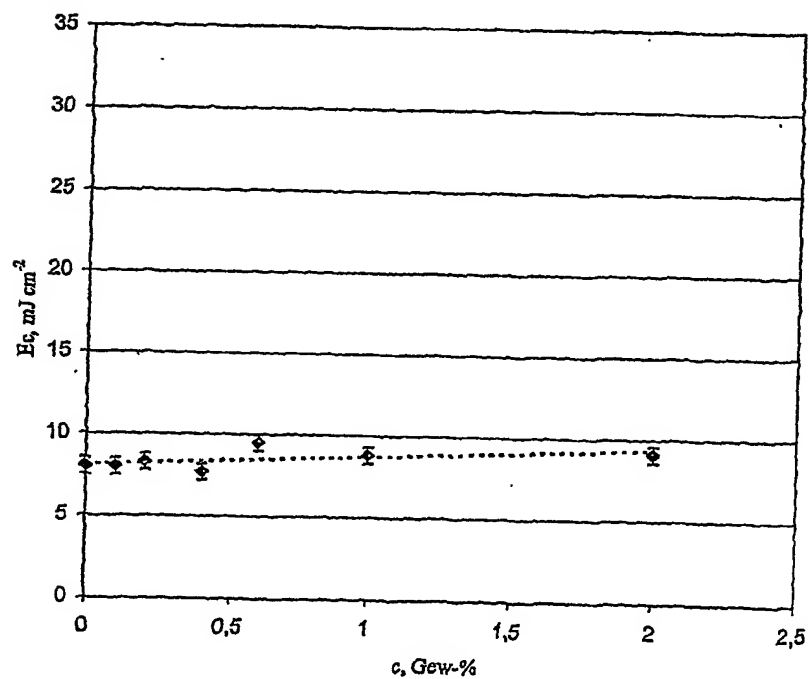


Abb. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/001262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G03F7/00 B29C67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G03F B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/029365 A (SCHMIDT KRIS ALAN ; DOAN VU A (US); XU PINGYONG (US); 3D SYSTEMS INC () 10 April 2003 (2003-04-10) page 4, lines 28-34; claim 1	1,2
A	EP 0 425 441 A (CIBA GEIGY AG) 2 May 1991 (1991-05-02) cited in the application claims 1,9-11; tables 1-3	1,2
A	EP 0 822 445 B (CIBA GEIGY AG) 22 March 2000 (2000-03-22) paragraphs '0046!', '0059!; claims 1,9,10; examples 6-8,12-15	1,2
A	EP 1 245 369 A (3D SYSTEMS INC) 2 October 2002 (2002-10-02) claims 1-7	1,2
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 2004

Date of mailing of the international search report

02/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thiele, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/001262

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 03/099947 A (VANTICO GMBH ; ZHAO YONG (GB); PATEL RANJANA CHHAGANHBI (GB); PEACE RI) 4 December 2003 (2003-12-04) page 10, lines 5-15; claims 1,9 page 11, lines 1,2 page 20, line 34 - page 21, line 13 -----	1,2
P, A	EP 1 385 055 A (3D SYSTEMS INC) 28 January 2004 (2004-01-28) paragraphs '0031!', '0034!', '0035!; claims 1,9,10 -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/001262

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03029365	A	10-04-2003	US 2003092820 A1 US 2003100658 A1 EP 1456307 A1 EP 1458825 A1 WO 03029365 A1 WO 03029366 A1	15-05-2003 29-05-2003 15-09-2004 22-09-2004 10-04-2003 10-04-2003
EP 0425441	A	02-05-1991	CA 2028541 A1 DE 59010008 D1 EP 0425441 A2 JP 3160013 A JP 3243565 B2 KR 163588 B1	28-04-1991 08-02-1996 02-05-1991 10-07-1991 07-01-2002 15-12-1998
EP 0822445	B	04-02-1998	US 5972563 A AT 191090 T AU 716984 B2 AU 3157997 A CA 2211628 A1 DE 59701299 D1 EP 0822445 A1 ES 2144836 T3 JP 3564650 B2 JP 10087791 A	26-10-1999 15-04-2000 16-03-2000 05-02-1998 29-01-1998 27-04-2000 04-02-1998 16-06-2000 15-09-2004 07-04-1998
EP 1245369	A	02-10-2002	US 2002171176 A1 EP 1245369 A2 JP 2003010312 A US 2004028253 A1	21-11-2002 02-10-2002 14-01-2003 12-02-2004
WO 03099947	A	04-12-2003	WO 03099947 A1	04-12-2003
EP 1385055	A	28-01-2004	US 2004013977 A1 EP 1385055 A1 JP 2004131706 A	22-01-2004 28-01-2004 30-04-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/001262

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G03F7/00 B29C67/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G03F B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 03/029365 A (SCHMIDT KRIS ALAN ; DOAN VU A (US); XU PINGYONG (US); 3D SYSTEMS INC () 10. April 2003 (2003-04-10) Seite 4, Zeilen 28-34; Anspruch 1	1,2
A	EP 0 425 441 A (CIBA GEIGY AG) 2. Mai 1991 (1991-05-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,9-11; Tabellen 1-3	1,2
A	EP 0 822 445 B (CIBA GEIGY AG) 22. März 2000 (2000-03-22) Absätze '0046!', '0059!'; Ansprüche 1,9,10; Beispiele 6-8,12-15	1,2
A	EP 1 245 369 A (3D SYSTEMS INC) 2. Oktober 2002 (2002-10-02) Ansprüche 1-7	1,2
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/12/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thiele, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/001262

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

P,A	<p>WO 03/099947 A (VANTICO GMBH ; ZHAO YONG (GB); PATEL RANJANA CHHAGANHBI (GB); PEACE RI) 4. Dezember 2003 (2003-12-04)</p> <p>Seite 10, Zeilen 5-15; Ansprüche 1,9</p> <p>Seite 11, Zeilen 1,2</p> <p>Seite 20, Zeile 34 - Seite 21, Zeile 13</p>	1,2
-----	---	-----

P,A	<p>EP 1 385 055 A (3D SYSTEMS INC)</p> <p>28. Januar 2004 (2004-01-28)</p> <p>Absätze '0031!, '0034!, '0035!;</p> <p>Ansprüche 1,9,10</p>	1,2
-----	---	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/001262

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03029365	A	10-04-2003	US 2003092820 A1	15-05-2003
			US 2003100658 A1	29-05-2003
			EP 1456307 A1	15-09-2004
			EP 1458825 A1	22-09-2004
			WO 03029365 A1	10-04-2003
			WO 03029366 A1	10-04-2003
EP 0425441	A	02-05-1991	CA 2028541 A1	28-04-1991
			DE 59010008 D1	08-02-1996
			EP 0425441 A2	02-05-1991
			JP 3160013 A	10-07-1991
			JP 3243565 B2	07-01-2002
			KR 163588 B1	15-12-1998
EP 0822445	B	04-02-1998	US 5972563 A	26-10-1999
			AT 191090 T	15-04-2000
			AU 716984 B2	16-03-2000
			AU 3157997 A	05-02-1998
			CA 2211628 A1	29-01-1998
			DE 59701299 D1	27-04-2000
			EP 0822445 A1	04-02-1998
			ES 2144836 T3	16-06-2000
			JP 3564650 B2	15-09-2004
			JP 10087791 A	07-04-1998
EP 1245369	A	02-10-2002	US 2002171176 A1	21-11-2002
			EP 1245369 A2	02-10-2002
			JP 2003010312 A	14-01-2003
			US 2004028253 A1	12-02-2004
WO 03099947	A	04-12-2003	WO 03099947 A1	04-12-2003
EP 1385055	A	28-01-2004	US 2004013977 A1	22-01-2004
			EP 1385055 A1	28-01-2004
			JP 2004131706 A	30-04-2004